

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-046933

(43)Date of publication of application : 17.02.1992

(51)Int.Cl.

C08G 77/38
C08G 77/38

(21)Application number : 02-157150

(71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 15.06.1990

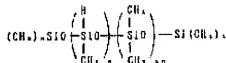
(72)Inventor : KOBAYASHI KOICHIRO
TSUMURA HIROSHI
SHIOBARA TOSHIO

(54) PREPARATION OF ORGANIC MODIFIED SILICONE OIL

(57)Abstract:

PURPOSE: To shorten reaction time and increase conversion by reacting a silicone oil having an H atom directly bound to an Si atom with an org. compd. having a C-C double bond at a specified temp.

CONSTITUTION: The title oil is prepd. by the hydrosilylation of a silicone oil having at least one H atom directly bound to an Si atom in the molecule (e.g. a compd. of the formula) with an org. compd. having at least one C-C double bond in the molecule (e.g.



CH₂=CH-C₁₀H₂₁) in a molar ratio of the double bond to the H atom in the silicone oil of 1.0-1.2 in the presence of a catalyst (e.g. an alcoholic soln. of chloroplatinic acid) in an amt. of 1-10ppm based on the reaction liq. in a solvent (e.g. toluene) in an amt. of 10-50pts.wt. based on 100pts.wt. the resulting title oil under 0.5-1.5kg/cm² gauge pressure above the b.p. of the reaction system, i.e. at 85-150°C.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of

rejection]

[Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-46933

⑬ Int. Cl.⁵

⑭ 発明記号

⑮ 庁内整理番号

⑯ 公開 平成4年(1992)2月17日

C 08 G 77/38

NUG

6939-4 J

NUF

6939-4 J

審査請求 未請求 請求項の数 1 (金3頁)

⑰ 発明の名称 有機珪性シリコンオイルの製造方法

⑱ 特 願 平2-157150

⑲ 出 願 平2(1990)6月15日

⑳ 発 明 者 小 林 孝 一 郎

群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社
磯部工場内

㉑ 発 明 者 津 村 寛

群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社
磯部工場内

㉒ 発 明 者 塩 原 利 夫

群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社
シリコン電子材料技術研究所内

㉓ 出 願 人 信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番1号

㉔ 代 理 人 弁理士 山本 亮一

外1名

明 細 書

1. 発明の名称

有機珪性シリコンオイルの製造方法

2. 特許請求の範囲

1. けい素原子に結合した水素原子を1分子中に少なくとも1個有するシリコンオイルと炭素-炭素二重結合を1分子中に少なくとも1個有する有機珪化合物とを溶媒中で処理の条件下にヒドロシリル化反応せしめ、炭化基をこの基の沸点以上の溶度によって反応せしめることを特徴とする有機珪性シリコンオイルの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は有機珪性シリコンオイルの製造方法に係わり、特に、成膜されたヒドロシリル化反応による有機珪性シリコンオイルの製造方法に関するものである。

〔従来の技術〕

けい素原子に結合した水素原子(≡SiH)を有

するシリコンオイルと炭素-炭素二重結合を有する有機珪化合物とをヒドロシリル化反応させて珪性シリコンオイルを製造する場合、通常、相溶性のある溶媒(エチルアルコール、イソプロピルアルコール等のアルコール、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族溶媒等)及び白金触媒等の結晶が使用される。

この反応に際しては、炭素、原料の溶解を防ぐ理由から55Hと炭素-炭素二重結合のモル比を1.0程度とし、反応率が90%以上になるまで反応させていたので、反応時間が長くなりすぎる傾向があった。したがって、この問題を解決し、短時間で反応率を上げて目的物を得ることのできる製造方法の出現が望まれていた。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明はヒドロシリル化反応における前記の課題を解決し、短い反応時間でしかもけい素-炭素結合の副反応による切断がなく目的とする珪性率の有機珪性シリコンオイルが得られ、さらに、反応後の溶媒のストリッピングが容易になるようにし

特開平 4-46933 (2)

た製造方法を提供するためになされたものである。

【課題を解決するための手段】

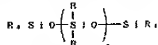
本発明は前記の課題を解決したものであり、これは、けい素原子に結合した水素原子を1分子中に少なくとも1個有するシリコーンオイルと炭素-炭素二重結合を1分子中に少なくとも1個有する有機化合物とを溶液中で触媒の存在下にヒドロシリル化反応させるに当り、反応系をこの系の溶液以上の濃度によって反応させることを特徴とする有機炭素シリコーンオイルの製造方法、を製造とするものである。

本発明者は前記の課題を解決するべく鋭意検討の結果、反応系をこの系の沸点以上の濃度によって反応させることにより、短い反応時間でもけい素-水素結合の副反応による切断がなく、目的とする炭素基の有機炭素シリコーンオイルが得られることを見出し、本発明を完成させた。

以下に本発明を詳しく説明する。

本発明ではけい素原子に結合した水素原子を1

分子中に少なくとも1個有するシリコーンオイルを使用するものであるが、これに例えれば一般式



(式中、Rは水素原子、又は非置換又は置換一置換化水素基を置き、Rのうち少なくとも1個は水素原子であり、Rは互いに異なっているとしてもよい、nは0又は正の整数を意味する)で示されるものを挙げることができる。

次に、本発明で使用する炭素-炭素二重結合を1分子中に少なくとも1個有する有機化合物にはヒドロシリル化反応し得るものはすべて含まれるが、例えば1-オクテン、1-デセン、α-メチルスチレンなどのαアルケンを挙げることができる。この有機化合物の使用量は前記シリコーンオイルに対し、C=C基対Si-H基のモル比が1.0～1.2となるようにすればよい。

次に、本発明で使用する触媒としては白金系のものが挙げられるが、具体的には塩化白金酸のプ

ルコール溶液などが用いられる。この触媒の使用量は、反応液に対し1～10ppmが好ましい。

次に、本発明で使用する溶媒としては、ヒドロシリル化反応を阻害しないものであればよく、例えば、イソプロパノール、エタノール、トルエン等が挙げられるが、反応での沸点が80～120℃のもののが好ましい。溶媒の沸点が高いと十分な反応速度を得るためには圧力が高くなり、溶媒が高いと反応後のストリップに高圧を要し、いずれも不利となる。この溶媒の使用量は有機炭素シリコーンオイル100重量部に対し10～50重量部となるようにすればよい。

本発明の製造方法は、以上に説明した原料、触媒、溶媒を用い、反応系をこの系の沸点以上の濃度によって反応させる。反応温度は、通常、85～150℃の範囲とすればよいが、好ましくは100～120℃の範囲である。反応温度が反応系の沸点以上であるから、反応系は加圧状態となるが、この反応系の圧力は操作の容易さを等から好ましくは0.8～1.6 kg/cm²(ゲージ圧)の範囲である。

反応容器については、加圧反応に対応できるように、耐圧容器で密封でき、内圧の調節ができ、原料などの投入ができるものであれば、その他の機能としては一般の反応器と同様のものを有していればよい。

前記の反応条件下に反応を行なうに際し、原料などの添加順序について各種の実験標準が可能であり、下記の三通りの実施態様はいずれも採用することができる。

1 第一は、炭素-炭素二重結合を1分子中に少なくとも1個有する有機化合物、溶媒、触媒を反応容器に仕込み、内容物を昇温・加圧状態とし、昇温・加圧状態を保ったまま、ここへけい素原子に結合した水素原子を1分子中に少なくとも1個有するシリコーンオイルを投入して反応させる方法。

2 第二は、前記シリコーンオイル、溶媒、触媒を反応容器に仕込み、内容物を昇温・加圧状態とし、昇温・加圧状態を保ったまま、ここへ有機炭素化合物を投入して反応させる方法。

特開平 4-46933 (9)

3 番目は、前記シリコンオイル、有機化合物、溶媒、触媒のすべてを反応容器に仕込み、所定加圧して反応させる方法である。

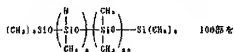
前記の反応が終了すれば、反応液をストリップングして溶媒を除去することにより、容易に固形とする有機活性シリコンオイルが得られる。

【実施例】

次に本発明を実施例によって具体的に説明する。なお、例中の部は全て重量部を表す。

実施例 1

$\text{CH}_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}_2$ 、13.4部、トルエン20部、 H_2PtCl_6 0.01部を反応容器に仕込み、密閉下で加熱し、圧縮をしながら内圧1kg/cm²(ゲージ圧)、内温134℃まで加熱した、次いでこの反応容器中へ



30分かけて同一温度で減圧下に圧入した。さらに同一温度に2時間保った。その後冷却してサンプリングし、反応率を水素ガス発生量から求めたところ

96.9%であった。反応液をストリップングして粘度が213cPの透明のオイルを得た。ストリップングは容易であった。

比較のために、上記の反応を常圧で行なう場合には全く同様にして実施したところ、同じ反応率を得るためには長時間を要した。なお、常圧では反応温度は113℃までしか上昇しなかった。

実施例1で得たオイルと常圧下で反応して得たオイルの両者について、Si-H結合の切断に起因するT単位を赤外線吸収により測定したところ、実施例1で得たオイルは検出限界以下であり、常圧下で反応して得たオイルは0.01%であった。

【発明の効果】

本発明の製造方法によれば、ヒドロシリル化による有機活性シリコンオイルの製造において反応時間が著しく短くなり、よってSi-H結合の切断もほとんどなく、溶媒のストリップングが容易であり、工業的に極めて有利である。